

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-311877

(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 10-308421

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1998

(72)Inventor : MAEHATA HIDEO
SATO SHUJI
SUMIKURA YASUO
SUWABE MASAOKI
YOSHIZAWA HISAE
MATSUMURA YASUO
ISHIYAMA TAKAO

(30)Priority

Priority number : 10 47780 Priority date : 27.02.1998 Priority country : JP

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ITS PRODUCTION,
ELECTROSTATIC CHARGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having excellent electrification characteristics, environmental dependence, cleaning property, transfer property, and small in grain size having a sharp grain size distribution.

SOLUTION: This toner has ≤ 1.26 average vol. particle distribution, 1.0 to 20 mgKOH/g acid value, ≤ 3 wt.% content of a surfactant in the toner particle, and inorg. metal salt such as zinc chloride having two or more valences by ≥ 10 ppm and ≤ 1 wt.%. This toner is prepared by mixing a resin fine particle dispersion liquid and a coloring agent dispersion liquid, preparing an aggregate dispersion liquid by using an inorg. metal salt, and heating the liquid to higher than the glass transition temp. of the resin to melt and integrate the aggregates.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

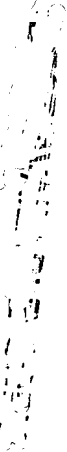
[Patent number] 3107062

[Date of registration] 08.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY



(2)

2

も、この要求は例外では無く、特に電子写真法においては、カラー画像形成における、より高解像度の画像を実現するために、トナーの小粒径とシャープな粒度分布の達成が求められている。

【0004】例えば、デジタルフルカラー複写機やプリンターにおいては、色画像原稿をB（ブルー）、R（レッド）、G（グリーン）の各フィルターで色分解した後、オリジナル原稿に対応した20～70μmのドット径からなる階層を、Y（イエロー）、M（マゼンタ）、C（シアン）、Bk（黒）の各現像剤を用いる減色混合作用で現像する。この方法では、従来の白黒機に比べて多量の現像剤を転写させる必要があり、かつ、より小粒径のドットに対応させる必要があるため、帯電の環境依存性を含む均一帯電性、均一帯電持続性、粒度分布のシャープネス、トナー強度を確保することがますます重要になる。また、これらのマシンの高速化や省エネルギー化などを考慮すると、一層の低温度定着性が要求される。これらのことから、粒度分布がシャープで小粒径のトナーが求められている。

【0005】しかし、従来の凝集粉砕法における粉砕・分級操作では、小粒径化についても経済的、性能的に現実に提供できる粒子径は約8μm程度までである。現在、種々の方法による小粒径トナーを製造する方法が検討されているが、粉砕分級法では従来の粒度分布をそのままにした単なる小粒径化であり、その分布特性の改良は困難であった。その結果、微粉調トナーの存在により、キャリア汚染、感光体汚染、トナー飛散を減少させることが困難になり、高画質と高信頼性を同時に実現することは困難であった。

【0006】このために、凝集粉砕法とは異なる種々の重合法を用いたトナーの製造方法が検討されている。例えば、懸濁重合法によるトナーの調製法は、特開昭62-73276号公報、特開平5-027476号公報などに記載されている。しかし、これらの方法を用いてトナーを調製すると、トナーの粒度分布を制御しようとしても凝集粉砕法の域を出ることはできず、多くの場合さらなる分級操作を必要とする。また、これらの方法で得たトナーは、その形状がほぼ真球状であるため、感光体等に吸着するトナーのクリーニン性が極めて悪く、画質信頼性を損ねるという問題がある。

【0007】また、乳化成重法を用いたトナーの調製法は、特開平6-250439号公報などに記載されている。しかし、この方法は、界面活性剤を用いる乳化成重法により樹脂微粒子分散液を調製し、他方、溶媒に着色剤を分散させた着色剤分散液を調製し、これらの分散液を混合した後、前記の界面活性剤と反対の電気陰性を有する界面活性剤を添加して、上記の乳化成重法及び着色剤を所望の粒子径になるまで凝集させ、その後、樹脂微粒子の調整に用いたものと同じ陰性を有する界面活性剤を添加し、凝集粒子を所望の粒子径で安定化させた

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤を含有する静電荷像現像用トナーにおいて、平均体積粒子分布GSD_vが1.26以下で、酸価が1.0～2.0mg KOH/gの範囲にあり、トナー粒子中の界面活性剤の含有量が3重量%以下で、かつ2個以上の電荷を有する無機金属塩を10ppm以上で1重量%以下含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 少なくとも1種類の樹脂微粒子分散液と、少なくとも1種類の着色剤分散液とを混合し、2個以上の電荷を有する無機金属塩を用いて前記樹脂微粒子と前記着色剤を凝集して凝集体分散液を調製した後、前記樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱し、前記凝集体を融合してトナー粒子を形成することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 トナー及びキャリアからなる静電荷像現像剤において、請求項1記載の静電荷像現像用トナーを用いたことを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【請求項4】 静電荷担持体上に静電潜像を形成する工程、現像剤担持体上の現像剤で静電潜像を現像してトナー画像を形成する工程、及び前記トナー画像を転写体上に転写する工程を含む画像形成方法において、前記現像剤として請求項3記載の静電荷像現像用現像剤を使用することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真又は静電複写法などにおいて、静電潜像を現像するときに用いる静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤並びに画像形成方法に関する。

【0002】
【従来の技術】電子写真法など静電荷像を経て画像情報を可視化する方法は、現在様々な分野で利用されている。この方法は、電子写真においては帯電・露光工程において感光体上に静電荷像を形成し、トナーを含む現像剤で静電荷像を現像し、転写、定着工程を経て可視化される。ここで用いられる現像剤には、トナーとキャリアからなる2成分現像剤と、磁性トナー又は非磁性トナーを単独で用いる1成分現像剤とがある。トナーは、通常熱可塑性樹脂を顔料、帯電制御剤、及びワックス等の離型剤とともに溶融混練し、冷却した後、微粉砕し、さらに分級する凝集粉砕法で調整される。このトナーは、流動性やクリーニン性を改善するために、必要に応じて無機微粒子や有機微粒子をトナー粒子表面に添加することもある。

【0003】一方、近年、高度な情報化社会の進展において、さまざまな手法で構築された情報ドキュメントを、より高い画質の画像で提供することの要請が高まっており、種々の画像形成法において高画質化の研究が進められている。電子写真法を用いる画像形成法において

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平11-311877

(43)公開日 平成11年(1999)11月9日

識別記号		F I	
(50)Int.Cl. ⁸	G 0 3 G 9/08	G 0 3 G 9/08	
(51)Int.Cl. ⁶	9/087		
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 25 頁)			
(21)出願番号	特願平10-308421	(71)出願人	00005486 富士ゼロックス株式会社
(22)出願日	平成10年(1998)10月28日		東京都港区赤坂二丁目17番22号
(31)優先権主張番号	特願平10-47780	(72)発明者	前如 英雄 神奈川県足柄市村松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32)優先日	平10(1998)2月27日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(72)発明者	佐藤 修二 神奈川県足柄市村松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72)発明者	角倉 康夫 神奈川県足柄市村松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩原 亮一 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製造方法、静電荷像現像剤並びに画像形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 優れた帯電特性及び環境依存性、クリーニン性、転写性を有し、かつシャープな粒度分布を有する小粒径の静電荷像現像用トナー、その製造方法、静電荷像現像剤、及び、カラー画像形成方法を提供する。
【解決手段】 平均体積粒子分布が、1.26以下で、酸価が1.0～2.0mg KOH/gの範囲にあり、トナー粒子中の界面活性剤の含有量が3重量%以下で、かつ2個以上の電荷を有する無機金属塩例えば塩化亜鉛を10ppm以上で1重量%以下含有する静電荷像現像用トナー。このトナーは、樹脂微粒子分散液と、着色剤分散液とを混合し、無機金属塩を用いて凝集体分散液を調製した後、樹脂のガラス転移点以上に加熱し、凝集体を融合して形成する。

(3)

後、結着樹脂のガラス転移点以上に加熱して融合させ、トナーを生致するものである。
【0008】この方法では、残存する界面活性剤の80%以上が、樹脂微粒子と着色剤粒子を凝集させる工程と、その後の加熱融合工程における凝集粒子の再安定化のために添加される。そのため、前記残存する界面活性剤の種々の問題から凝集工程やその後の加熱融合工程において使用する界面活性剤を一定量以下に制限すると、凝集性が低下して粒度分布が悪化させたり、未凝集粒子を生成させ、また、加熱融合工程において安定化不足による粒度分布の悪化などが生ずるので、単なる界面活性剤の減量は製造上大きな問題を生ずる。

【0009】また、この方法で得られるトナー粒子は、その粒度分布において従来の懸濁重合法等に代表される重合法で得たトナー粒子と比較して極めて優れた粒度分布を示し、さらにその形状においてもクリーニング性の観点から不定形状を有するトナー粒子に調整できる利点がある。しかしながら、この乳化重合法で得たトナーは、トナー中に残存する界面活性剤がトナーの吸湿性を著しく低下させ、その結果、トナーの帯電不良や高い環境依存性、機械的強度の低下を引き起こし、トナーとしての信頼性、耐久性に大きな問題を生ずる。

【0010】さらに、上記の方法で得た単なる不定形状のトナーは、クリーニング特性は良好であってもその静電荷電相持体上のトナーの転写性能が十分でなく、トナーの現象効率が悪化する。

【0011】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解消し、優れた帯電特性及び環境依存性、クリーニング性、転写性を有し、かつシャープな粒度分布を有する小粒子後の静電荷電相持体トナー、その製造方法、前記トナーを用いた静電荷電像剤、及び、高画質で信頼性の高いカラー画像を形成する方法を提供しようとするものである。

【0012】
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明では、下記の構成を採用することにより、その解決を可能にした。
【0013】(1) 結着樹脂と着色剤を含有する静電荷電像用トナーにおいて、平均体積粒子分布GSDvが1.26以下で、酸価が1.0～2.0mg KOH/gの範囲にあり、トナー粒子中の界面活性剤の含有量が3重量%以下で、かつ2個以上の電荷を有する無機金属塩を10ppm以上1重%以下含有することを特徴とする静電荷電像用トナー。

【0014】(2) 前記結着樹脂の少なくとも一部として、スチレン又はその誘導体、アクリル系単体又はメタクリル系単体と、エチレン性不飽和酸単体とを共重合して製造することを特徴とする前記(1)記載の静電荷電像用トナー。

【0015】(3) 前記トナー粒子が硬質樹脂を含有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0016】(4) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0017】(5) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0018】(6) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0019】(7) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0020】(8) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0021】(9) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0022】(10) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0023】(11) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0024】(12) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0025】(13) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

【0026】(14) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナー。

(4)

不飽和酸単体との重合体を乳化重合で製造すること
を特徴とする前記(13)記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0027】(15) 前記トナー粒子が硬質樹脂を含有することを特徴とする前記(13)又は(14)記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0028】(16) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0029】(17) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0030】(18) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0031】(19) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0032】(20) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0033】(21) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0034】(22) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0035】(23) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0036】(24) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0037】(25) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0038】(26) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0039】(27) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0040】(28) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0041】(29) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0042】(30) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0043】(31) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

【0044】(32) 前記トナー粒子の体積平均粒子径が1～10μmの範囲にあり、その形状係数SFが1.00～1.40の範囲にあることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の静電荷電像用トナーの製造方法。

着色剤分散液とを混合し、その混合液の分散液に溶解する2個以上の電荷を有する無機金属塩を少なくとも含む凝集剤を添加して凝集体を形成した後、前記樹脂のガラス転移点以上の温度に加熱して凝集体を融合してトナー粒子を形成し、トナー粒子中に含まれる界面活性剤を一定量以下にし、しかも凝集体中使用した2個以上の無機金属塩の含有量を特定の範囲に含有させ、結着樹脂中にイオン架橋を導入させることにより、トナーの吸湿性を改良することができ、その結果、優れた帯電安定性、環境依存性、かつシャープな粒度分布を有する小粒子後の静電荷電像用トナーの提供を可能にした。そして、高画質で信頼性の高いカラー画像の形成を可能にした。また、上記の条件に加えて、トナーの形状係数SFを1.25～1.40に調整することにより、より優れた帯電特性、クリーニング性、転写性を有する静電荷電像用トナーを提供を可能にした。

【0028】本発明の静電荷電像用トナーは、平均体積粒子分布GSDvが1.26以下、好ましくは1.25以下であり、酸価が1.0～2.0mg KOH/gの範囲であり、トナー粒子中に残存する界面活性剤の量が3重量%以下、好ましくは1重量%以下であり、かつ、2個以上の電荷を有する無機金属塩の含有量が10ppm以上1重%の範囲、好ましくは10ppm以上0.5重量%以下であることを特徴とするものである。

【0029】ここで、酸価が3mg KOH/g未満の場合には十分な帯電特性が得られず、20mg KOH/gより大きい場合はトナーの吸湿性が悪化して帯電不良や環境依存性の低下など帯電特性の問題を生ずる。また、トナー粒子中に残存する界面活性剤の量が3重量%を超えると、吸湿性の悪化により帯電特性の問題を生ずる。

【0030】トナー粒子中に残存する2個以上の無機金属塩の含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着の際の溶融精度が著しく上昇するため、定着特性上好ましくない。無機金属塩の含有量の上限は好ましくは0.5重量%である。また無機金属塩の含有量の下限は10ppmが好ましい。このように無機金属塩をトナー中に含有させることにより、十分なイオン架橋を形成することができ、トナーの吸湿性を飛躍的に向上させることができる。

【0031】従来の方法により、樹脂微粒子等を界面活性剤を用いて凝集させ、その凝集粒子を加熱融合して製造されたトナー粒子は、吸湿性の悪化により帯電不良及び大きな環境依存性を有するなどの問題があったが、本発明では、トナー粒子中に残存する界面活性剤を一定量以下に抑え、凝集時に2個以上の電荷を有する無機金属塩を1種以上用いることにより、トナー粒子中にイオン架橋を導入することができ、トナー粒子の吸湿性を飛躍的に向上させることを見出して本発明を完成するに至った。

【0032】トナー粒子中に残存する2個以上の無機金属塩の含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着の際の溶融精度が著しく上昇するため、定着特性上好ましくない。無機金属塩の含有量の上限は好ましくは0.5重量%である。また無機金属塩の含有量の下限は10ppmが好ましい。このように無機金属塩をトナー中に含有させることにより、十分なイオン架橋を形成することができ、トナーの吸湿性を飛躍的に向上させることができる。

【0033】従来の方法により、樹脂微粒子等を界面活性剤を用いて凝集させ、その凝集粒子を加熱融合して製造されたトナー粒子は、吸湿性の悪化により帯電不良及び大きな環境依存性を有するなどの問題があったが、本発明では、トナー粒子中に残存する界面活性剤を一定量以下に抑え、凝集時に2個以上の電荷を有する無機金属塩を1種以上用いることにより、トナー粒子中にイオン架橋を導入することができ、トナー粒子の吸湿性を飛躍的に向上させることを見出して本発明を完成するに至った。

【0034】トナー粒子中に残存する2個以上の無機金属塩の含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着の際の溶融精度が著しく上昇するため、定着特性上好ましくない。無機金属塩の含有量の上限は好ましくは0.5重量%である。また無機金属塩の含有量の下限は10ppmが好ましい。このように無機金属塩をトナー中に含有させることにより、十分なイオン架橋を形成することができ、トナーの吸湿性を飛躍的に向上させることができる。

【0035】従来の方法により、樹脂微粒子等を界面活性剤を用いて凝集させ、その凝集粒子を加熱融合して製造されたトナー粒子は、吸湿性の悪化により帯電不良及び大きな環境依存性を有するなどの問題があったが、本発明では、トナー粒子中に残存する界面活性剤を一定量以下に抑え、凝集時に2個以上の電荷を有する無機金属塩を1種以上用いることにより、トナー粒子中にイオン架橋を導入することができ、トナー粒子の吸湿性を飛躍的に向上させることを見出して本発明を完成するに至った。

【0036】トナー粒子中に残存する2個以上の無機金属塩の含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着の際の溶融精度が著しく上昇するため、定着特性上好ましくない。無機金属塩の含有量の上限は好ましくは0.5重量%である。また無機金属塩の含有量の下限は10ppmが好ましい。このように無機金属塩をトナー中に含有させることにより、十分なイオン架橋を形成することができ、トナーの吸湿性を飛躍的に向上させることができる。

【0037】従来の方法により、樹脂微粒子等を界面活性剤を用いて凝集させ、その凝集粒子を加熱融合して製造されたトナー粒子は、吸湿性の悪化により帯電不良及び大きな環境依存性を有するなどの問題があったが、本発明では、トナー粒子中に残存する界面活性剤を一定量以下に抑え、凝集時に2個以上の電荷を有する無機金属塩を1種以上用いることにより、トナー粒子中にイオン架橋を導入することができ、トナー粒子の吸湿性を飛躍的に向上させることを見出して本発明を完成するに至った。

【0038】トナー粒子中に残存する2個以上の無機金属塩の含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着の際の溶融精度が著しく上昇するため、定着特性上好ましくない。無機金属塩の含有量の上限は好ましくは0.5重量%である。また無機金属塩の含有量の下限は10ppmが好ましい。このように無機金属塩をトナー中に含有させることにより、十分なイオン架橋を形成することができ、トナーの吸湿性を飛躍的に向上させることができる。

【0039】従来の方法により、樹脂微粒子等を界面活性剤を用いて凝集させ、その凝集粒子を加熱融合して製造されたトナー粒子は、吸湿性の悪化により帯電不良及び大きな環境依存性を有するなどの問題があったが、本発明では、トナー粒子中に残存する界面活性剤を一定量以下に抑え、凝集時に2個以上の電荷を有する無機金属塩を1種以上用いることにより、トナー粒子中にイオン架橋を導入することができ、トナー粒子の吸湿性を飛躍的に向上させることを見出して本発明を完成するに至った。

【0040】トナー粒子中に残存する2個以上の無機金属塩の含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着の際の溶融精度が著しく上昇するため、定着特性上好ましくない。無機金属塩の含有量の上限は好ましくは0.5重量%である。また無機金属塩の含有量の下限は10ppmが好ましい。このように無機金属塩をトナー中に含有させることにより、十分なイオン架橋を形成することができ、トナーの吸湿性を飛躍的に向上させることができる。

【0041】従来の方法により、樹脂微粒子等を界面活性剤を用いて凝集させ、その凝集粒子を加熱融合して製造されたトナー粒子は、吸湿性の悪化により帯電不良及び大きな環境依存性を有するなどの問題があったが、本発明では、トナー粒子中に残存する界面活性剤を一定量以下に抑え、凝集時に2個以上の電荷を有する無機金属塩を1種以上用いることにより、トナー粒子中にイオン架橋を導入することができ、トナー粒子の吸湿性を飛躍的に向上させることを見出して本発明を完成するに至った。

【0042】トナー粒子中に残存する2個以上の無機金属塩の含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着の際の溶融精度が著しく上昇するため、定着特性上好ましくない。無機金属塩の含有量の上限は好ましくは0.5重量%である。また無機金属塩の含有量の下限は10ppmが好ましい。このように無機金属塩をトナー中に含有させることにより、十分なイオン架橋を形成することができ、トナーの吸湿性を飛躍的に向上させることができる。

【0043】従来の方法により、樹脂微粒子等を界面活性剤を用いて凝集させ、その凝集粒子を加熱融合して製造されたトナー粒子は、吸湿性の悪化により帯電不良及び大きな環境依存性を有するなどの問題があったが、本発明では、トナー粒子中に残存する界面活性剤を一定量以下に抑え、凝集時に2個以上の電荷を有する無機金属塩を1種以上用いることにより、トナー粒子中にイオン架橋を導入することができ、トナー粒子の吸湿性を飛躍的に向上させることを見出して本発明を完成するに至った。

【0044】トナー粒子中に残存する2個以上の無機金属塩の含有量が1重量%を超える場合は、トナーが定着の際の溶融精度が著しく上昇するため、定着特性上好ましくない。無機金属塩の含有量の上限は好ましくは0.5重量%である。また無機金属塩の含有量の下限は10ppmが好ましい。このように無機金属塩をトナー中に含有させることにより、十分なイオン架橋を形成することができ、トナーの吸湿性を飛躍的に向上させることができる。

【0045】従来の方法により、樹脂微粒子等を界面活性剤を用いて凝集させ、その凝集粒子を加熱融合して製造されたトナー粒子は、吸湿性の悪化により帯電不良及び大きな環境依存性を有するなどの問題があったが、本発明では、トナー粒子中に残存する界面活性剤を一定量以下に抑え、凝集時に2個以上の電荷を有する無機金属塩を1種以上用いることにより、トナー粒子中にイオン架橋を導入することができ、トナー粒子の吸湿性を飛躍的に向上させることを見出して本発明を完成するに至った。

(5)

【0032】また、従来の方法では、使用される界面活性剤の大部分、約80%以上が樹脂微粒子等の凝集工程で凝集剤として添加され、その後、凝集粒子を所望の粒径で再安定化させて添加含有する際にも安定化剤として添加される。これに対して、本発明における最も好ましい形態では、残存する可能性のある界面活性剤の使用量を最小にし、即ち、本媒体中では2個以上の無機金属塩のみを用いて、樹脂微粒子を安定化させ、さらに凝集粒子分散液のpHを2~1.4、好ましくは3~1.0の間で調整し、凝集粒子を安定化させて加熱融合する。この場合安定化のためのpHが2未満、又は1.4を超えること、使用される樹脂微粒子材料等が加水分解して化学的安定性を低下させるのが好ましい。

【0033】さらに、本発明のトナーは、形状係数を1.25～1.40に調節することにより、より優れた帯電特性、クリーニング性、転写性を有する静電荷像現像用トナーを提供可能にした。形状係数が1.25を下回る場合、静電荷像担持体上に残留するトナーのクリーニング特性を著しく悪化し、トナー画像の信頼性を損なう。また、形状係数が1.40を超えると、トナー画像を担持する静電荷像担持体から転写体への転写効率が低下して画質の信頼性を損なう。ここまでの転写効率が高い形状係数の高いトナーを使用すると、転写後に残るトナーがクリーニングブレードを容易に通過し、画像欠陥を生じやすい。

【0034】このように、本発明の帯電荷電現象現像用トナー及び現像剤は良好な帯電特性を有し、しかも優れた耐環境依存性を有し、かつ優れたクリーニング性を備え、さらに、本発明の製造方法によればシャープな粒度分布を有する小粒子径トナーを容易に得ることができ、これにより高画質フルカラー画像の形成を可能にした。

【0035】本発明の静电帯電低減剤は、トナーに前記の特有の性質を確保することを可能にした理由の1つは、凝集金属化合物で製造するときに2個以上の電荷を有する無機金属の凝集体で樹脂微粒子と着色剤、必要に応じて顔料型剤を加えて凝集することにより、トナー中に残存する界面活性剤の量を3重量%以下、特に1重量%以下に抑制できたことである。

【0036】本発明で使用される無機金属塩は、一般の無機金属塩化合物又はその重合体を樹脂微粒子分散液中に溶解して得られるが、無機金属塩を構成する金属元素は以下の周知慣習（長期刊行物）における2A、3A、4A、5A、6A、7A、8、1B、2B、3Bに属する2価、3価のイオンであり、樹脂微粒子の凝集系においてイオンの形で溶解するものであればよい。

【0037】好ましい無機金属塩を具体的に挙げると、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アル

ミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多塩化カルシウム等の無機金属塩を重合体などである。その中でも特に、アルミニウム塩及びその重合体が好適である。一般的に、よりシャープな粒度分布を得るためには、無機金属塩の価数が1個より2個、2個より3個以上、同じ価数であっても重合率、タイプの無機金属塩重合体の方がより適している。

[illegible]

【0039】本発明で用いる樹脂微粒子分散液は、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法等の不均一分散系における重合法と容易に得ることができる。また、予め溶液重合法と塊状重合法等均由て重含した重合体を、その重合体が溶解しない溶媒・安定剤とともに添加して機械的に混合分散する方法など任意の方法で得ることができる。

【0040】例えば、ビニル系単体を用いる場合は、イオン性界面活性剤などを用い、好ましくはイオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤を併用して乳化重合法とがよくなる。樹脂微粒子分散液を水への溶解度とできる。その他の樹脂の場合は油性で水への溶解度の比較的低い溶剤に溶解するものであれば、樹脂とそれらの溶剤に解かしてイオン性の界面活性剤やポリアクリル酸等の高分子電解質とともに、ホモジナイザーなどの減圧機で水中に微粒子として分散させ、その後、加熱又は滅菌して溶剤を蒸発させることにより、樹脂微粒子分散液を得ることができる。

【0041】ここで用いる界面活性剤は、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系

(9)

等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン系界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキシド付加物系、多アルキルポルト系等の非イオン性界面活性剤、及び、種々のグラフトポリマー等を挙げることができるが、特に制限されるものではない。

【0042】乳化重合で樹脂微粒子分散液を作製する場合は、少量の不飽和酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、スチレンスルホン酸等を主成分成分の1部として添加することにより、樹脂粒子表面に保護コロイド層を形成することができ、微粒子重合が可能になるのである。なお、乳化重合法以外の重合方法であっても、樹脂微粒子の粒径は基本的に樹脂終了時の目標粒子径（トナリ粒径に相当）より十分に小さいことが前提となる。また、樹脂微粒子分散液は一度に添加し混合してもよい、凝集工程の後に樹脂微粒子分散液を1回又は複数回にわたって追加的に添加して凝集粒子表面に付着させてもよい。

【0043】また、前記明細指微粒子成分の一部として少なくとも一種の離型剤指微粒子を添加することができる。ここで用いる離型剤としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の低分子量ポリオレフィン類；シリコン類、オレフィンアミド、エルカ酸アミド、リノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のように、リノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪酸アミド類；カルナウバワックス、ラズワックス等の脂肪酸アミド類；

ス、キャンデリラワックス、米ロウ、ホホバ油等のような植物系ワックス；ミツロウのごとき動物系ワックス；モンテンワックス、オゾケライト、セレンジハラフィインワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィジニャートロブジュワックス等のような鉱物系、石油系のワックス、及びそれらの変性物などを挙げることででき

【0044】これらのワックス類は、水中にイオン性非表面活性剤や高分子塩基などの部分電解質とともに強い剪断力や圧力を用いた型分液機を作用させることで分散し、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の分散液を作成することができる。また、これらの陽離子型微細粒子はその他の樹脂微粒子成分と共に混合溶媒中に一度に添加してもよい、分割して多段に添加してもよい。

【0045】本発明のトナーに用いる着色剤としては、
 カラーポンプラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、
 ベンザンイエロー、スズレンイエロー、キノリンイエロー、
 ジ、バルカンオレンジ、ウオッチャングレッド、バーマ
 ネントレッド、ブリリアンカーミン3B、ブリリアンカー
 ミン6B、ディポンオイルレッド、ピラゴロコレッ
 ド、リゾーレッド、ロダミンブルー、レーキレ
 ドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマ
 プール、カルコオイルブルー、メチレンブルー、クロ

10

イド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリー、オクササクレートなどの顔料や、アクリル系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノ系、アジン系、アントラキノ系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチレン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料などを1種又は2種以上を併せて使用することができ、

【0046】これらの分散方法としては、任意の方法、例えば回転式断層ホモジェナイザーや、メディアを有するボールミル、サンドミル、ダイノミルなどの一般的な分散方法を使用する、これらででき、さらに制限されるものではない。また、これらの着色剤微粒子は、その他の微粒子成分と共に混合溶媒中に一度に添加してもよいし、分割して多段階で添加してもよい。

【0047】また、磁性トナーとして用いる場合は磁性粉を含有させるが、ここで使用する磁性粉としては、フエライトやマグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金又はこれら金属を含む化合物などを用いることができる。さらに必要に応じて、4線アモニウム塩、通常系系化合物やフエニル系化合物、メタン系顔料など、通常使用される種々の帯電制御剤を添加してもよい。

【0048】さらには、従来のトナーの外添剤を含有させることも可能である。具体例には、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リチウム、三カルシウムなどの無機微粒子を、イオン性界面活性剤や高分子塩基で分散して使用することができ、これらの磁性粉、帯電制御剤、その他の外添剤の分散方法は、上記の着色剤と同様に添加することができる。

【0049】これらの樹脂微粒子、着色剤などを溶媒中に混合し、均一な混合粒子分散液を得た後、分散媒体に可溶な金属塩を添加混合して所望の凝集粒子を得ることができるが、その際、樹脂微粒子、着色剤、必要に応じて上記の無機微粒子などを一度に添加してもよいし、分割して微粒子成分を段階的に添加し、凝集粒子の構成を例えればコアシェル構造や、成分に傾斜をもたせた構造にしてもよい。その場合は樹脂微粒子分散液、着色剤粒子分散液及び離型剤樹脂微粒子分散液などを混合させて、一定水相の粘度になるまで凝集粒子を成長させる。必要に応じて、樹脂微粒子分散液などをさらに追加して凝集粒子表面に追加樹脂微粒子を付着させてもよい。着色剤、離型剤などがトナー表面に露出することにより、着色ができて、これらの露出による露出不良、不均一帯電を抑えるのに有効である。

【0050】このようにして所望の粒子径を有する凝集

(7)

11
粒子を得た後、樹脂のガラス転移点以上に加熱することにより凝集粒子を融合して所望のトナー粒子を得ることができる。ここで、融合加熱条件の選択により、トナー形状を不定形から球形まで制御することができる。高温で長期融合させると、トナー形状は、より真球に近くなる。

12
【0051】なお、高温で融合したり、高濃度で融合するときは、凝集粒子の粒子間隙を防ぎ、シャープな粒度分布を維持するために、任意な安定化処理薬、例えば、凝集に使用した樹脂微粒子等と同電荷の界面活性剤、高分子保護コロイドなどを添加する方法を採用することができる。この場合、凝集過程で添加される反対電荷の界面活性剤とは違い、ここで用いる安定化用界面活性剤は凝集粒子の表面に吸着され、残留界面活性剤の原因となる。

13
【0052】よって、本発明における最も好ましい態様とは、凝集工程における溶媒として水を使用する場合、例えばは電化重合法で得られた樹脂微粒子と着色剤を水に分散して凝集粒子を形成して融合する場合、分散系のpHを2.0から1.4の間で調整して微粒子の電気的引力と反発力を制御することにより、凝集の進行を停止して分散系を安定化させることができる。この場合、一般的には、表面電位がカチオンタイプならばより低いpHで、アニオンタイプならばより高いpHで安定化することとができるが、pHが上記の範囲を外れると、樹脂微粒子等の加水分解等の化学的な分解安定性の観点、さらに過濃の安定性は凝集粒子自体の破壊につながる観点から問題となる。

14
【0053】融合して得た融合粒子は、ろ過などの固液分離工程や、必要に応じて液注工程、乾燥工程を経てトナー粒子とすることができる。この場合、トナーとして十分な帯電特性、信頼性を確保するために、洗浄を施すことが好ましく、特に、乳化重合法で得た樹脂微粒子等を使用し、溶媒を水とするときには、洗浄水のpHを7以上のアルカリ水で洗浄した後、さらにpH6以下の酸性の洗浄水で洗浄することが好ましい。

15
【0054】乾燥工程では、通常の振動型流動乾燥法、*
樹脂微粒子分散液(1)
スチレン
nブチルアクリレート
アクリル酸
ドデカンチオール
四臭化炭素
370重量部
30重量部
6重量部
24重量部
4重量部

換してから攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。

【0059】得られたラテックスは、レーザ回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-700)で樹脂微粒子の体積平均粒径(D₅₀)を測定したところ155nmであり、示差走査熱量計(島津製作所製、DSC-50)を用いて昇温速度10℃/minで樹脂のガラス転移点(T_g)を測定したところ130.0℃であった。

【0060】

(8)

13
ラス転移点を測定したところ59℃であり、分子底測定器(東ソー社製、HLC-8020)を用い、THFを溶媒として重量平均分子量(ポリスチレン換算)を測*
樹脂微粒子分散液(2)
スチレン
nブチルアクリレート
アクリル酸
280重量部
120重量部
8重量部

14
※に置換してから攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。得られたラテックスを樹脂微粒子分散液(1)と同様にして諸特性を測定したところ、樹脂微粒子の体積平均粒径が105nm、ガラス転移点が53℃、重量平均分子量が5万であった。

【0061】

15
樹脂微粒子分散液(3)
スチレン
nブチルアクリレート
アクリル酸
ドデカンチオール
四臭化炭素
370重量部
30重量部
3重量部
24重量部
4重量部

16
★換してから攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。得られたラテックスは、樹脂微粒子分散液(1)と同様にして諸特性を測定したところ、樹脂微粒子の体積平均粒径が162nm、ガラス転移点が59℃、重量平均分子量が13.5万であった。

【0062】

17
樹脂微粒子分散液(4)
スチレン
nブチルアクリレート
アクリル酸
ドデカンチオール
四臭化炭素
370重量部
30重量部
12重量部
24重量部
4重量部

18
上記成分を混合した溶液と、非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニール400)6g、及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR)10gをイオン交換水550gに溶解した溶液をガラスコップに入れて分散、乳化し、10分間ゆつくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオン交換水50gを投入した。その後、ガラスコップを容器で充分に置*
着色剤分散液(1)
カーボンブラック(キャボット社製、モーガール)
非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニール400)
イオン交換水
50重量部
5重量部
200重量部

19
樹脂微粒子分散液(5)
スチレン
nブチルアクリレート
アクリル酸
ドデカンチオール
四臭化炭素
370重量部
30重量部
12重量部
24重量部
4重量部

20
上記成分を混合した溶液と、非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニール400)6g、及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR)10gをイオン交換水550gに溶解した溶液をガラスコップに入れて分散、乳化し、10分間ゆつくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオン交換水50gを投入した。その後、ガラスコップを容器で充分に置*
着色剤分散液(2)
フタロシアニン顔料(BASF社製、PB FAST BLUE 9)
アニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR)
50重量部
5重量部

換してから攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。

【0059】得られたラテックスは、レーザ回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-700)で樹脂微粒子の体積平均粒径(D₅₀)を測定したところ155nmであり、示差走査熱量計(島津製作所製、DSC-50)を用いて昇温速度10℃/minで樹脂のガラス転移点(T_g)を測定したところ130.0℃であった。

【0060】

(9)

12
* スプレードライ法、凍結乾燥法、フラッシュジェット法など、任意の方法を採用することができる。トナー粒子は、乾燥後の含水分率を1.0%以下、好ましくは0.5%以下に調整することが望ましい。

13
【0055】乾燥後のトナー粒子の粒径は、1~10μmの範囲、好ましくは3~8μmの範囲が適当である。粒径が1μmを下回ると帯電性が十分となり、現像性が低下する。また、10μmを超えると、画像の解像性が低下する。

14
【0056】また、トナーの帯電量の絶対値は、10~40μC/gの範囲、好ましくは15~35μC/gの範囲が適当である。帯電量が10μC/gを下回ると、背景汚れ(かぶり)が発生しやすくなり、40μC/gを超えると画像濃度が低下しやすくなる。また、前記静電荷現象用トナーの夏場(高温高湿:28℃、85%RH)における帯電量と、冬場(低温低湿:10℃、30%RH)における帯電量の比、(高温高湿帯電量)/(低温低湿帯電量)の環境依存指数は0.2~1.3の範囲、好ましくは0.7~1.0の範囲が適当である。

15
この比率が上記の範囲を外れると、高温高湿下での帯電安定性、信頼性を用いよう原因となる。

16
【0057】さらに、本発明のトナーは、従来の混練粉砕型トナーと同様に種々の外添剤などを配合して現像剤として用いることができる。外添剤としてのシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなどの無機微粒子、流動性助剤やクリーニング助剤としてのシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機微粒子、ビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態で剪断力を加えてトナー粒子表面に添加することも可能である。以下、本発明を具体的な実施例を示し、詳細な態様を説明する。

17
【0058】

18
【実施例】予め、次の方法で樹脂微粒子分散液(1)~(4)、着色剤分散液(1)~(4)、及び、離型剤分散液(1)を調製した。

19
樹脂微粒子分散液(1)
スチレン
nブチルアクリレート
アクリル酸
ドデカンチオール
四臭化炭素
370重量部
30重量部
6重量部
24重量部
4重量部

20
上記成分を混合した溶液と、非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニール400)6g、及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR)10gをイオン交換水550gに溶解した溶液をガラスコップに入れて分散、乳化し、10分間ゆつくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオン交換水50gを投入した。その後、ガラスコップを容器で充分に置*
着色剤分散液(1)
カーボンブラック(キャボット社製、モーガール)
非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニール400)
イオン交換水
50重量部
5重量部
200重量部

換してから攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。

【0059】得られたラテックスは、レーザ回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-700)で樹脂微粒子の体積平均粒径(D₅₀)を測定したところ155nmであり、示差走査熱量計(島津製作所製、DSC-50)を用いて昇温速度10℃/minで樹脂のガラス転移点(T_g)を測定したところ130.0℃であった。

【0060】

(10)

11
粒子を得た後、樹脂のガラス転移点以上に加熱することにより凝集粒子を融合して所望のトナー粒子を得ることができる。ここで、融合加熱条件の選択により、トナー形状を不定形から球形まで制御することができる。高温で長期融合させると、トナー形状は、より真球に近くなる。

12
【0051】なお、高温で融合したり、高濃度で融合するときは、凝集粒子の粒子間隙を防ぎ、シャープな粒度分布を維持するために、任意な安定化処理薬、例えば、凝集に使用した樹脂微粒子等と同電荷の界面活性剤、高分子保護コロイドなどを添加する方法を採用することができる。この場合、凝集過程で添加される反対電荷の界面活性剤とは違い、ここで用いる安定化用界面活性剤は凝集粒子の表面に吸着され、残留界面活性剤の原因となる。

13
【0052】よって、本発明における最も好ましい態様とは、凝集工程における溶媒として水を使用する場合、例えばは電化重合法で得られた樹脂微粒子と着色剤を水に分散して凝集粒子を形成して融合する場合、分散系のpHを2.0から1.4の間で調整して微粒子の電気的引力と反発力を制御することにより、凝集の進行を停止して分散系を安定化させることができる。この場合、一般的には、表面電位がカチオンタイプならばより低いpHで、アニオンタイプならばより高いpHで安定化することとができるが、pHが上記の範囲を外れると、樹脂微粒子等の加水分解等の化学的な分解安定性の観点、さらに過濃の安定性は凝集粒子自体の破壊につながる観点から問題となる。

14
【0053】融合して得た融合粒子は、ろ過などの固液分離工程や、必要に応じて液注工程、乾燥工程を経てトナー粒子とすることができる。この場合、トナーとして十分な帯電特性、信頼性を確保するために、洗浄を施すことが好ましく、特に、乳化重合法で得た樹脂微粒子等を使用し、溶媒を水とするときには、洗浄水のpHを7以上のアルカリ水で洗浄した後、さらにpH6以下の酸性の洗浄水で洗浄することが好ましい。

15
【0054】乾燥工程では、通常の振動型流動乾燥法、*
樹脂微粒子分散液(1)
スチレン
nブチルアクリレート
アクリル酸
ドデカンチオール
四臭化炭素
370重量部
30重量部
6重量部
24重量部
4重量部

換してから攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。

【0059】得られたラテックスは、レーザ回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-700)で樹脂微粒子の体積平均粒径(D₅₀)を測定したところ155nmであり、示差走査熱量計(島津製作所製、DSC-50)を用いて昇温速度10℃/minで樹脂のガラス転移点(T_g)を測定したところ130.0℃であった。

【0060】

(11)

12
* スプレードライ法、凍結乾燥法、フラッシュジェット法など、任意の方法を採用することができる。トナー粒子は、乾燥後の含水分率を1.0%以下、好ましくは0.5%以下に調整することが望ましい。

13
【0055】乾燥後のトナー粒子の粒径は、1~10μmの範囲、好ましくは3~8μmの範囲が適当である。粒径が1μmを下回ると帯電性が十分となり、現像性が低下する。また、10μmを超えると、画像の解像性が低下する。

14
【0056】また、トナーの帯電量の絶対値は、10~40μC/gの範囲、好ましくは15~35μC/gの範囲が適当である。帯電量が10μC/gを下回ると、背景汚れ(かぶり)が発生しやすくなり、40μC/gを超えると画像濃度が低下しやすくなる。また、前記静電荷現象用トナーの夏場(高温高湿:28℃、85%RH)における帯電量と、冬場(低温低湿:10℃、30%RH)における帯電量の比、(高温高湿帯電量)/(低温低湿帯電量)の環境依存指数は0.2~1.3の範囲、好ましくは0.7~1.0の範囲が適当である。

15
この比率が上記の範囲を外れると、高温高湿下での帯電安定性、信頼性を用いよう原因となる。

16
【0057】さらに、本発明のトナーは、従来の混練粉砕型トナーと同様に種々の外添剤などを配合して現像剤として用いることができる。外添剤としてのシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸三カルシウムなどの無機微粒子、流動性助剤やクリーニング助剤としてのシリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウムなどの無機微粒子、ビニル系樹脂、ポリエステル、シリコンなどの樹脂微粒子を乾燥状態で剪断力を加えてトナー粒子表面に添加することも可能である。以下、本発明を具体的な実施例を示し、詳細な態様を説明する。

17
【0058】

18
【実施例】予め、次の方法で樹脂微粒子分散液(1)~(4)、着色剤分散液(1)~(4)、及び、離型剤分散液(1)を調製した。

19
樹脂微粒子分散液(1)
スチレン
nブチルアクリレート
アクリル酸
ドデカンチオール
四臭化炭素
370重量部
30重量部
6重量部
24重量部
4重量部

20
上記成分を混合した溶液と、非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニール400)6g、及びアニオン性界面活性剤(第一工業製薬社製、ネオゲンR)10gをイオン交換水550gに溶解した溶液をガラスコップに入れて分散、乳化し、10分間ゆつくりと攪拌・混合しながら、過硫酸アンモニウム4gを溶解したイオン交換水50gを投入した。その後、ガラスコップを容器で充分に置*
着色剤分散液(1)
カーボンブラック(キャボット社製、モーガール)
非イオン性界面活性剤(三洋化成社製、ノニール400)
イオン交換水
50重量部
5重量部
200重量部

換してから攪拌しながらオイルバスで系内が70℃になるまで加熱し、5時間そのまま乳化重合を継続した。

【0059】得られたラテックスは、レーザ回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製、LA-700)で樹脂微粒子の体積平均粒径(D₅₀)を測定したところ155nmであり、示差走査熱量計(島津製作所製、DSC-50)を用いて昇温速度10℃/minで樹脂のガラス転移点(T_g)を測定したところ130.0℃であった。

【0060】

(11)

【0081】また、比較例1と同様の方法でトナー粒子中に残存する界面活性剤の定量を行ったところ、1.0重量%であった(ただし、この場合のカチオン性の界面活性剤は未使用のため、カチオン交換体の含有量はゼロである)。さらに、このトナー粒子0.5gを55.0℃で加熱分解した後の残分を6.0%の硝酸に溶解し、イオン交換水を加えて25mlにした後、誘導結合高感度プラズマ(ICP)分析で凝集剤の残留量の量を定量したところ、0.5重量%であった。また、このトナー粒子のKOH滴定で酸価を求めたところ、10.9mg KOH/gであった。

【0082】さらに、このトナー粒子と比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンプリミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高高温環境(28℃、85%RH)及び低温環境(10℃、30%RH)の下で富士ゼロックス社製V500改造複写機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着性を示した。

【0083】[実施例2] 実施例1と同様に樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)、着色剤分散液(1)、及び離型剤分散液(1)を使用し、凝集剤として塩化亜鉛を使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを10に調整し、凝集粒子を安定化させた後、比較例1と同じ条件で凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒径(D50)を上記のコールドカウンターで測定したところ6.1μmであり、体積平均粒度分布係数(GSDv)は1.25であった。

【0084】この融合粒子をpH6.5のイオン交換水で十分洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.51%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が凝着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表面への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ12.4であった。また、KOH滴定法により求めた酸価は10.4mg KOH/gであった。

【0085】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高温環境(28℃、85%RH)、及び、低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した

置した後、帯電量(μC/g)を測定したところ、高温環境の帯電量(Q/M)は-2.2.0μC/g、低温環境の帯電量は-28.0μC/gといずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.79と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。また、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.5重量%であり、凝集剤金属価(Σn値)は0.3重量%であった。

【0086】さらに、このトナー粒子と比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンプリミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高高温環境(28℃、85%RH)及び低温環境(10℃、30%RH)の下で富士ゼロックス社製V500改造複写機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着性を示した。

【0087】[実施例3] 実施例1と同様に樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)、着色剤分散液(1)、及び離型剤分散液(1)を使用し、凝集剤として塩化亜鉛を使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを10に調整し、凝集粒子を安定化させた後、比較例1と同じ条件で凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒径(D50)を上記のコールドカウンターで測定したところ6.1μmであり、体積平均粒度分布係数(GSDv)は1.23であった。

【0088】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.48%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が凝着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表面への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ12.5であった。また、KOH滴定法により求めた酸価は10.8mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.1重量%であり、凝集剤金属価は5.0ppmであった。

【0089】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高温環境(28℃、85%RH)、及び、低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した

(12)

低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量(μC/g)を測定したところ、高温環境の帯電量(Q/M)は-2.0.0μC/g、低温環境の帯電量は-28.0μC/gといずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.71と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0090】さらに、このトナー粒子と比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンプリミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高高温環境(28℃、85%RH)及び低温環境(10℃、30%RH)の下で富士ゼロックス社製V500改造複写機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着性を示した。

【0091】[実施例4] 実施例1と同様に樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)、着色剤分散液(1)及び離型剤分散液(1)を使用し、凝集剤として塩化亜鉛の代わりに塩化カルシウム3gを使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを10に調整した後、比較例1と同じ条件で凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒径(D50)を上記のコールドカウンターで測定したところ6.1μmであり、体積平均粒度分布係数(GSDv)は1.23であった。

【0092】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.48%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が凝着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表面への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ12.5であった。また、KOH滴定法により求めた酸価は10.7mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.2重量%であり、凝集剤金属価は10.0ppmであった。

【0093】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高温環境(28℃、85%RH)、及び、低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した

22

置した後、帯電量(μC/g)を測定したところ、高温環境の帯電量(Q/M)は-2.6.0μC/g、低温環境の帯電量は-28.0μC/gといずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.92と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0094】さらに、このトナー粒子と比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンプリミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高高温環境(28℃、85%RH)及び低温環境(10℃、30%RH)の下で富士ゼロックス社製V500改造複写機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着性を示した。

【0095】[実施例5] 実施例1と同様に樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)、着色剤分散液(1)及び離型剤分散液(1)を使用し、凝集剤として硫酸マグネシウムを使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを10に調整した後、比較例1と同じ条件で凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒径(D50)を上記のコールドカウンターで測定したところ6.1μmであり、体積平均粒度分布係数(GSDv)は1.23であった。

【0096】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.47%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が凝着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表面への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ12.5であった。また、KOH滴定法により求めた酸価は10.1mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.1重量%であり、凝集剤金属価は7.0ppmであった。

【0097】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高温環境(28℃、85%RH)、及び、低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した

(13)

23

高温環境の帯電量 (Q/M) は $-2.6.0\mu\text{C/g}$ 、低温環境の帯電量は $-2.8.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.92と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0098】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンブルミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高温環境(28℃、85%RH)及び低温低温環境(10℃、30%RH)の下で富士ゼロックス社製V500改造複写機でそれぞれ10000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。

【0099】[実施例6] 実施例1と同様に樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)、着色剤分散液(1)、及び離型剤分散液(1)を使用し、凝集剤として塩化亜鉛の代わりに塩化アルミニウムを3g使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを1.0に調整した後、比較例1と同じ条件で凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒径(D50)を上記のコールドカウンタで測定したところ6.0 μm であり、体積平均粒度分布係数(GSD)は1.23であった。

【0100】この融合粒子をpH10.0のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3.0の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.48%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が優着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ1.25であった。またKOH滴定法により求めた残量は11.5mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.2重量%であり、凝集剤金属量は120ppmであった。

【0101】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高温環境(28℃、85%RH)、及び、低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量($\mu\text{C/g}$)を測定したところ、高温環境の帯電量(Q/M)は $-2.5.0\mu\text{C/g}$ 、低温環境の帯電量(Q/M)は $-2.5.0\mu\text{C/g}$ 、いずれも良

24

温低温環境の帯電量は $-2.8.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.89と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0102】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンブルミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高温環境(28℃、85%RH)及び低温低温環境(10℃、30%RH)の下で富士ゼロックス社製V500改造複写機でそれぞれ10000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。

【0103】[実施例7] 実施例1と同様に樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)、着色剤分散液(1)、離型剤分散液(1)を使用し、凝集剤として塩化亜鉛の代わりに塩酸アルミニウムを1g使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを1.0に調整した後、比較例1と同じ条件で凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒径(D50)を上記のコールドカウンタで測定したところ6.0 μm であり、体積平均粒度分布係数(GSD)は1.24であった。

【0104】この融合粒子をpH10.0のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3.0の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.40%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が優着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ1.25であった。またKOH滴定法により求めた残量は10.1mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.1重量%であり、凝集剤金属量は150ppmであった。

【0105】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高温環境(28℃、85%RH)、及び、低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量($\mu\text{C/g}$)を測定したところ、高温環境の帯電量(Q/M)は $-2.5.0\mu\text{C/g}$ 、低温環境の帯電量(Q/M)は $-2.9.0\mu\text{C/g}$ といずれも良

(14)

25

好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.86と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0106】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンブルミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高温環境(28℃、85%RH)及び低温低温環境(10℃、30%RH)の下で富士ゼロックス社製V500改造複写機でそれぞれ10000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。

【0107】[実施例8] 実施例1と同様に樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)、着色剤分散液(1)、離型剤分散液(1)を使用し、凝集剤として塩化亜鉛の代わりに水酸化アルミニウム(茂田化学社製、Pahos)を0.5g使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを1.0に調整した後、比較例1と同じ条件で凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒径(D50)を上記のコールドカウンタで測定したところ6.0 μm であり、体積平均粒度分布係数(GSD)は1.20であった。

【0108】この融合粒子をpH10.0のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3.0の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.49%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が優着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ1.25であった。またKOH滴定法により求めた残量は9.5mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.2重量%であり、凝集剤金属量は80ppmであった。

【0109】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高温環境(28℃、85%RH)、及び、低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量($\mu\text{C/g}$)を測定したところ、高温環境の帯電量(Q/M)は $-2.5.0\mu\text{C/g}$ 、低温環境の帯電量(Q/M)は $-2.9.0\mu\text{C/g}$ といずれも良

26

好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.86と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0110】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンブルミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高温環境(28℃、85%RH)及び低温低温環境(10℃、30%RH)の下で富士ゼロックス社製V500改造複写機でそれぞれ10000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。

【0111】[実施例9] 実施例1と同様に樹脂微粒子分散液(1)、樹脂微粒子分散液(2)、着色剤分散液(1)、及び離型剤分散液(1)を使用し、凝集剤として塩化亜鉛の代わりにポリ塩化アルミニウム(茂田化学社製、PAC100W)を1g使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを1.0に調整した後、比較例1の融合条件のうち、加熱時間を3時間から6時間に変更した以外は比較例1と同様に凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒径(D50)を上記のコールドカウンタで測定したところ6.0 μm であり、体積平均粒度分布係数(GSD)は1.20であった。

【0112】この融合粒子をpH10.0のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3.0の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.49%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が優着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ1.20であった。またKOH滴定法により求めた残量は9.7mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.3重量%であり、凝集剤金属量は70ppmであった。

【0113】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高温環境(28℃、85%RH)、及び、低温環境(10℃、30%RH)にそれぞれ12時間放置した後、帯電量($\mu\text{C/g}$)を測定したところ、高温環境の帯電量(Q/M)は $-2.5.0\mu\text{C/g}$ 、低温環境の帯電量(Q/M)は $-2.5.0\mu\text{C/g}$ 、いずれも良

(15)

27
28
29
30

低温環境の帯電量は -2.7 、 $0.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は 0.93 と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0114】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンブルミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高湿環境（ 28°C 、 $85\%\text{RH}$ ）及び低温低湿環境（ 10°C 、 $30\%\text{RH}$ ）の下で富士ゼロックス社製V500改選複写機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、 130°C で良好な定着性が得られ、 230°C においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。

【0115】（実施例10）同様に樹脂微粒子分散液（1）、樹脂微粒子分散液（2）、着色剤分散液（1）、及び電子顕微鏡でトナー粒子を1g使用して実施例1と同様に50℃で1時間凝集を行った。そのときの50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ、3.5であった。この凝集粒子分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを1.0に調整した後、実施例1と同様に97℃まで加熱し、加熱時間を6時間から8時間に変更して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒度（D50）を上記のコールドカウンターで測定したところ、 $6.0\mu\text{m}$ であり、体積平均粒度分布係数（GSD）は1.20であった。

【0116】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると、 0.50% であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び電子顕微鏡でトナー粒子表面に樹脂微粒子が堆着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ1.15であった。またKOH滴数SFを測定したところ 10.0mg KOH/g であった。またKOH滴数SFを測定したところ 10.0mg KOH/g であった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は 0.2 重量%であり、凝集剤金属量は 60ppm であった。

【0117】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高湿環境（ 28°C 、 $85\%\text{RH}$ ）及び、低温低湿環境（ 10°C 、 $30\%\text{RH}$ ）にそれぞれ12時間放置した後、帯電率（ $\mu\text{C/g}$ ）を測定したところ、高温高湿環境の帯電率は -2.4 、 $0.0\mu\text{C/g}$ 、低温高湿環境の帯電率は -2.4 、 $0.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は 0.93 と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

28
29
30

低温環境の帯電率は -2.6 、 $0.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は 0.92 と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0118】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンブルミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高湿環境（ 28°C 、 $85\%\text{RH}$ ）及び低温低湿環境（ 10°C 、 $30\%\text{RH}$ ）の下で富士ゼロックス社製V500改選複写機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、 130°C で良好な定着性が得られ、 230°C においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。

【0119】（実施例11）同様に樹脂微粒子分散液（1）、樹脂微粒子分散液（2）、着色剤分散液（1）、及び電子顕微鏡でトナー粒子を1g使用して実施例1と同様に50℃で1時間凝集を行った。そのときの50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ、3.5であった。この凝集粒子分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを1.0に調整した後、加熱時間を97℃から95℃に変更して加熱し、加熱時間を6時間として融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒度（D50）を上記のコールドカウンターで測定したところ、 $6.0\mu\text{m}$ であり、体積平均粒度分布係数（GSD）は1.20であった。

【0120】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると、 0.49% であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び電子顕微鏡でトナー粒子表面に樹脂微粒子が堆着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ1.35であった。またKOH滴数SFを測定したところ 10.1mg KOH/g であった。またKOH滴数SFを測定したところ 10.1mg KOH/g であった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は 0.2 重量%であり、凝集剤金属量は 70ppm であった。

【0121】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高湿環境（ 28°C 、 $85\%\text{RH}$ ）及び、低温低湿環境（ 10°C 、 $30\%\text{RH}$ ）にそれぞれ12時間放置した後、帯電率（ $\mu\text{C/g}$ ）を測定したところ、高温高湿環境の帯電率は -2.7 、 $0.0\mu\text{C/g}$ 、低温高湿環境の帯電率は -2.7 、 $0.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は 0.92 と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

(16)

29
30

低温環境の帯電率は -3.0 、 $0.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は 0.90 と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0122】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンブルミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高湿環境（ 28°C 、 $85\%\text{RH}$ ）及び低温低湿環境（ 10°C 、 $30\%\text{RH}$ ）の下で富士ゼロックス社製V500改選複写機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、 130°C で良好な定着性が得られ、 230°C においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。

【0123】（実施例12）樹脂微粒子分散液（3）、樹脂微粒子分散液（2）、着色剤分散液（1）及び電子顕微鏡でトナー粒子を1g使用して実施例1と同様に50℃で1時間凝集を行った。そのときの50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ、3.5であった。この凝集粒子分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを1.0に調整した後、加熱温度97℃で6時間加熱して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒度（D50）を上記のコールドカウンターで測定したところ、 $5.9\mu\text{m}$ であり、体積平均粒度分布係数（GSD）は1.20であった。

【0124】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン交換水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると、 0.49% であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び電子顕微鏡でトナー粒子表面に樹脂微粒子が堆着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ1.20であった。またKOH滴数SFを測定したところ 12.0mg KOH/g であった。またKOH滴数SFを測定したところ 12.0mg KOH/g であった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は 0.3 重量%であり、凝集剤金属量は 40ppm であった。

【0125】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高湿環境（ 28°C 、 $85\%\text{RH}$ ）及び、低温低湿環境（ 10°C 、 $30\%\text{RH}$ ）にそれぞれ12時間放置した後、帯電率（ $\mu\text{C/g}$ ）を測定したところ、高温高湿環境の帯電率は -2.9 、 $0.0\mu\text{C/g}$ 、低温高湿環境の帯電率は -2.9 、 $0.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は 0.81 と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

30

好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は 0.83 と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0126】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンブルミルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高湿環境（ 28°C 、 $85\%\text{RH}$ ）及び低温低湿環境（ 10°C 、 $30\%\text{RH}$ ）の下で富士ゼロックス社製V500改選複写機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、 130°C で良好な定着性が得られ、 230°C においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。

【0127】（実施例13）樹脂微粒子分散液（4）、樹脂微粒子分散液（2）、着色剤分散液（1）及び電子顕微鏡でトナー粒子を1g使用して実施例1と同様に50℃で1時間凝集を行った。そのときの50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ、3.5であった。この凝集粒子分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを1.0に調整した後、加熱温度97℃で6時間加熱して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒度（D50）を上記のコールドカウンターで測定したところ、 $6.0\mu\text{m}$ であり、体積平均粒度分布係数（GSD）は1.20であった。

【0128】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン交換水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行いトナー粒子を得た。その含水率を測定すると、 0.47% であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び電子顕微鏡でトナー粒子表面に樹脂微粒子が堆着して連続層を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表層への顔料の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数SFを測定したところ1.20であった。またKOH滴数SFを測定したところ 18mg KOH/g であった。またKOH滴数SFを測定したところ 18mg KOH/g であった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は 0.2 重量%であり、凝集剤金属量は 80ppm であった。

【0129】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高湿環境（ 28°C 、 $85\%\text{RH}$ ）及び、低温低湿環境（ 10°C 、 $30\%\text{RH}$ ）にそれぞれ12時間放置した後、帯電率（ $\mu\text{C/g}$ ）を測定したところ、高温高湿環境の帯電率は -3.0 、 $0.0\mu\text{C/g}$ 、低温高湿環境の帯電率は -3.0 、 $0.0\mu\text{C/g}$ といずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は 0.81 と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

[0144]

【表2】
*
*

[illegible]

[0145]

【表3】

【0146】以上、比較例及び実施例に示したように、トナー中に残留する表面活性剤量を抑制し、かつ凝集剤を必要に応じて2種以上の金属塩を使用し、その結果イオン結合を定着剤トナー粒子中に残存することによるイオン結合物を形成することが、優れた非電性、環境依存性をもち、また、その際に金属塩は電荷のより高いAlを副配合体を用い、さらには凝集剤粒子の分散媒体のpHを調整して凝集剤粒子の加熱融合前の安定化を図ることにより、トナー特性が最もバラバラしたトナー粒子を得ることができた。

【0147】

1. 5重量部
4.0重量部
3.0重量部
8.0重量部
12.0重量部

【0148】この凝集剤分散液にアニオン性界面活性剤（第一親葉社製、ネオグンR）3gを添加し、粒子の凝集を止め、凝集剤を安定化した後、ステレンス製ブラスコを密閉し、磁力シールを用いて電圧を継続しながら97℃まで加熱し、5時間保持して凝集剤を融合させた。融合剤の体積平均粒径（D₅₀）をコールターカウンター（日科機社製、TA11）を用いて測定したところ、1μmであり、体積平均粒径分布係数（GSD）は1.25であった。

【0149】この融合剤を冷却した後、ろ過し、pH

は1.25であつた。

(21)

39

6. 5のイオン交換水で充分洗浄し、凍結乾燥機で乾燥し、得られたトナー粒子の含水率を水分率計（サルトリウス社製、MA3.0）で測定したところ0.5%であった。また、トナー粒子の体積平均粒度係数（D50）をコールター・カウンター（日科機社製、TA11）を用いて測定したところ6.1 μ mであり、体積平均粒度分布係数（GSDv）は1.26であった。さらに、このトナー粒子の電荷をKOH滴定法により求めたところ、10.5mg KOH/gであった。また、形状係数Sfの平均値は1.20であった。

【0150】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び、低温高湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（ μ C/g）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量は-1.2.0 μ C/g、低温高湿環境の帯電量は-1.2.0 μ C/gといずれも低い帯電特性を示し、かつその環境依存指数（28℃、85%RHでのQ/M）/（10℃、30%RHでのQ/M）は0.08と低い値を示し、環境依存性に問題があることが分かった。また、上記トナー粒子の含有界面活性剤量は5.1重量%であった。

【0151】さらに、このトナー粒子100gに対し、疎水性シリカ（キヤボット社製、TS720）を0.43g添加してサンプリルで混合して添加した。そして、メタクリレート（総研化学社製）を1%コートした平均粒度50 μ mのアクリロニトリルに対し、トナー濃度が5%になるように上記の外添トナーを秤量し、ボールミルで5分間攪拌・混合して現像剤を調整した。この現像剤を高温高湿環境（28℃、85%RH）及び低温低湿環境（10℃、30%RH）の下で富士ゼロックス社製V500改選機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境とも著しい画質の低下が認められた。また、定着性を評価したところ、140℃で良好な定着性が得られたものの、160℃ではオフセットの発生が認められた。さらに、静電潜像担持体上のクリーニング性を評価したところ、著しいクリーニング不良が観察され、かつ、転写体上へのトナーの転写性に著しい不良が観察された。

【0152】（実施例17）比較例1で用いた樹脂微粒子分散液（1）、樹脂微粒子分散液（2）、着色剤（1）、及び離型剤分散液（1）を使用し、凝集剤としてカチオン性界面活性剤（花王社製、サニゾールB50）の代わりに塩化亜鉛を3g使用し、これを丸型ステンレス製フラスコ中でホモジナイザー（LKA社製、ウェルトラックタ50）を用いて十分に混合・分散した後、加熱用オイルバス中でフラスコを攪拌しながら、48℃まで加熱し、その温度で30分保持した。その後、樹脂微粒子分散液（1）を緩やかに60g追加し、さらに加熱用オイルバスの温度を上げて50℃で1時間

40

保持して凝集粒子を得た。

【0153】この凝集粒子の体積平均粒度係（D50）をコールター・カウンター（日科機社製、TA11）を用いて測定すると6.0 μ mであり、体積平均粒度分布係数（GSDv）は1.25であった。この凝集粒子分散液に1NのNaOH水溶液を添加してpHを10に調整し、粒子の凝集を止め、凝集粒子を安定化した後、ステンレス製フラスコを密閉し、磁カシールを用いて攪拌を継続しながら90℃まで昇温して3時間保持し、凝集粒子を加熱融合した。融合粒子の体積平均粒度係（D50）を上記のコールター・カウンターで測定したところ6.1 μ mであり、体積平均粒度分布係数（GSDv）は1.23であった。

【0154】この融合粒子をpH10のアルカリ水で洗浄した後、pH3の酸性水で十分に洗浄し、さらにイオン交換水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行ってトナー粒子を得た。その含水率を測定すると、0.50%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が密着して連続膜を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表面への樹脂の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数Sfを測定したところ1.30であった。

【0155】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び、低温高湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（ μ C/g）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量は-2.0.0 μ C/g、低温高湿環境の帯電量は-2.8.0 μ C/gと良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.71と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0156】また、比較例1と同様の方法でトナー粒子中に現存する界面活性剤の定量を行ったところ、0.2重量%であった（ただし、この場合のカチオン性の界面活性剤は未使用のため、カチオン交換体の含有量はゼロである）。さらに、このトナー粒子0.5gを550℃で加熱分解した後、残存成分を60%の硝酸に溶解し、イオン交換水を加えて25mLにした後、誘導結合形成高周波プラズマ（ICP）分析で凝集剤の残留量と鉛の量を測定したところ、30ppmであった。また、このトナー粒子のKOH滴定で電荷を求めたところ、9.5mg KOH/gであった。

【0157】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンプリルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高湿環境（28℃、85%RH）及び低温低湿環境（10℃、30%RH）の下で富士ゼロックス社製V500改選機

41

機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。さらに、静電潜像担持体上のクリーニング性を評価したところ、良好なクリーニング特性が得られ、トナーの転写体上への転写性においても良好な特性が得られた。

【0158】（実施例18）実施例17と同様に樹脂微粒子分散液（1）、樹脂微粒子分散液（2）、着色剤分散液（1）、及び離型剤分散液（1）を使用し、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムを使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを10に調整し、凝集粒子を安定化した後、実施例17と同じ条件で凝集粒子を融合して融合粒子を得た。この融合粒子の体積平均粒度係（D50）を上記のコールター・カウンターで測定したところ5.9 μ mであり、体積平均粒度分布係数（GSDv）は1.20であった。

【0159】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分に洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン交換水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行ってトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.49%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が密着して連続膜を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表面への樹脂の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数Sfを測定したところ1.28であった。また、KOH滴定法により求めた電荷は9.8mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.2重量%であり、凝集剤含量は20ppmであった。

【0160】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び、低温高湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（ μ C/g）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量は-3.5.0 μ C/gといずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.83と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

【0161】さらに、このトナー粒子を比較例1と同様に疎水性シリカを配合し、サンプリルで混合して添加した。そして、比較例1と同じコートキャリアを用いて同様に現像剤を調整した。この現像剤を高温高湿環境

(22)

42

（28℃、85%RH）及び低温低湿環境（10℃、30%RH）の下で富士ゼロックス社製V500改選機でそれぞれ1000枚の複写試験を行い、画質評価を行った。その結果、両環境ともかぶりの発生や、トナーの飛散はほとんど観察されず、ほぼ良好な画像特性が認められた。また、定着性を評価したところ、130℃で良好な定着性が得られ、230℃においてもオフセットの発生は認められず、良好な定着特性を示した。さらに、静電潜像担持体上のクリーニング性を評価したところ、良好なクリーニング特性が得られ、トナーの転写体上への転写性においても良好な特性が得られた。

【0162】（実施例19）実施例1と同様に樹脂微粒子分散液（1）、樹脂微粒子分散液（2）、着色剤分散液（1）、及び離型剤分散液（1）を使用し、凝集剤としてポリ塩化アルミニウム（浅田化学社製、PAC100W）を1g使用して50℃で1時間凝集させた後、50℃における凝集粒子分散液のpHを測定したところ3.5であった。この分散液に1NのNaOH水溶液を添加して50℃におけるpHを10に調整した後、実施例18の融合条件のうち、加熱時間を3時間から1時間に変更した以外は比較例1と同様に凝集粒子を融合して融合粒子を得た。融合粒子の体積平均粒度係（D50）を上記のコールター・カウンターで測定したところ、0.49%であり、体積平均粒度分布係数（GSDv）は1.20であった。

【0163】この融合粒子をpH10のNaOHアルカリ水で十分に洗浄し、さらにpH3の硝酸酸性水で洗浄し、最後にpH6.5のイオン水で十分に洗浄した後、凍結乾燥を行ってトナー粒子を得た。その含水率を測定すると0.49%であった。電子顕微鏡でトナー粒子の表面状態を観察すると、樹脂微粒子、着色剤及び離型剤からなるコア粒子表面に樹脂微粒子が密着して連続膜を形成していることが確認された。また、透過型電子顕微鏡でトナー断面を観察すると、トナー表面への樹脂の露出はほとんど認められなかった。さらに、上記のルーゼックス画像解析装置を用い、比較例1と同様に形状係数Sfを測定したところ1.38であった。また、KOH滴定法により求めた電荷は10.2mg KOH/gであった。さらに、実施例1と同様に求めた残留界面活性剤量は0.1重量%であり、凝集剤含量は40ppmであった。

【0164】上記のトナー粒子を用い、外添剤を添加せずに高温高湿環境（28℃、85%RH）、及び、低温高湿環境（10℃、30%RH）にそれぞれ12時間放置した後、帯電量（ μ C/g）を測定したところ、高温高湿環境の帯電量は-3.0.0 μ C/gといずれも良好な帯電特性を示し、かつその環境依存指数は0.83と高い値を示し、環境依存性に優れていることが分かった。

60

[illegible]

【01079】以上、比較例2及び実施例7～22を対
比せしめると明らかなように、トナー中に現する界面活性
剤量を抑制し、かつ凝集剤として2面以上の金属塩を使
用して凝集剤金属塩を一定トナー粒子中に残存させる
ことがこれによるイオン結合を導入し、トナーの形状係数を1
2.5～14.0の範囲に、かつ平均体積指数分布GSD v
2.6以下に調整することにより、優れた帯電性、
帯電安定性、クリーニング性、転写性をもち、優れた
面画特性を有するトナー粒子の提供が可能にした。
【01080】

フロントページの続き

(72) 発明者	鑑訪部 正明	富士ゼロロ	富士ゼロロ
	神奈川県南足柄市竹松1600番地	神奈川県南足柄市竹松1600番地	神奈川県南足柄市竹松1600番地
	ツクス株式会社内	ツクス株式会社内	ツクス株式会社内
(72) 発明者	吉沢 久江	富士ゼロロ	富士ゼロロ
	神奈川県南足柄市竹松1600番地	神奈川県南足柄市竹松1600番地	神奈川県南足柄市竹松1600番地
	ツクス株式会社内	ツクス株式会社内	ツクス株式会社内
(72) 発明者	松村 保雄	富士ゼロロ	富士ゼロロ
	神奈川県南足柄市竹松1600番地	神奈川県南足柄市竹松1600番地	神奈川県南足柄市竹松1600番地
	ツクス株式会社内	ツクス株式会社内	ツクス株式会社内
(72) 発明者	石山 孝雄	富士ゼロロ	富士ゼロロ
	神奈川県南足柄市竹松1600番地	神奈川県南足柄市竹松1600番地	神奈川県南足柄市竹松1600番地
	ツクス株式会社内	ツクス株式会社内	ツクス株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.